CYANINE COMPOUND

Patent number:

JP1131277

Publication date:

1989-05-24

Inventor:

UTSUNOMIYA MASAYUKI; others: 03

Applicant:

ASAHI KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international:

C09B23/00

- european:

Application number:

JP19880196631 19880805

Priority number(s):

Abstract of JP1131277

NEW MATERIAL:A compound of formula I [X is-NR2R3(R2 and R3 are each H, lower alkyl or hydroxy lower alkyl); Y is H,-NR4R5 (R4 and R5 are the same as R2 and R3 respectively), lower alkyl or lower alkoxy; R1 is (substituted) lower alkyl; Z is acidic residue; where, in case Y is H, X is not lower alkoxy].

USE:Near-infrared-absorptive organic coloring matters for optical disc recording media for semiconductor laser. Having high reflectance comparable to that tellurium-based inorganic

materials.

PREPARATION:A condensation reaction is carried out between an indolenium salt of formula II and beta-anilino-acrolein-anil hydrochloride.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑲ 日本 箇特 許 庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平1-131277

@Int_Cl_4 C 09 B 23/00

識別記号

庁内整理番号 L-8217-4H 母公開 平成1年(1989)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

❷発明の名称

シアニン系化合物

の特 願 昭63-196631

22出 願 昭63(1988)8月5日

優先権主張

翌昭62(1987)8月7日每日本(JP)旬特額 昭62-198908

四発 明 者 字都宮 政幸 兵庫県芦屋市朝日ケ丘町7番15-211号

73発 明 者 藤 B

雄

大阪府河内長野市南花台2丁目16-20

砂発 明 者 能 濹

緻 幸 大阪府柏原市国分本町7丁目1番6号

明 73発 者 神 山. 守弘

大阪府茨木市春日3丁目6番7号

仍出 顖 人 旭化学工業株式会社 29代 理

弁理士 三枝 英二

大阪府大阪市淀川区三津屋南3丁目12番17号

外2名

発明の名称 シアニン系化合物 特許請求の範囲

① 一般式

[式中Xは-NR₂ R₃ 基 (ここでR₂ 及び R3は、同一又は異なって水素原子、低級ア ルキル基又はヒドロキシ低級アルキル基)又 は低級アルコキシ基を示す。Yは水素原子、 · - NR · R · 基(ここでR · 及びR · は、同 一又は異なって水素原子、低級アルキル基又 はヒドロキシ低級アルキル基)、低級アルキ ル基又は低級アルコキシ基を示す。R, は置 換基を有することのある低級アルキル基を示 す。2は酸性残基を示す。但しYが水素原子

である場合、Xは低級アルコキシ基であって はならない。]

で表わされるシアニン系化合物。

発明の詳細な説明

選案上の利用分野

本発明は、新規なシアニン系化合物に関する。

従来の技術及びその問題点

-従来、半導体レーザ用無機系記録媒体としては、 テルルを主体とする材料を記録層とするものが大 半を占めている。然るに、テルル系材料には、有 毒であること、耐食性に乏しいこと、高価である こと、高密度化が図れないこと等の難があり、こ のようなテルル系無機材料に替わる有機性色素の 開発が行なわれつつある。

記録媒体としての有機色素に要求される重要な 特性は、以下の通りである。

(1) 700~900 n m付近の近赤外光を強く吸 収し、その熱エネルギーによって溶融、昇華、

分解等の形状変化を伴うものであること。

- (2) 再生時の信号検出のため、色素膜は光を強く 反射することが望ましいこと。
- (3) 記録層は湿式のコーティング法により形成されるので、溶剤に対して良好な溶解性を有すること。
- (4) 記録後の形状安定性や保存性に優れ、再生光による劣化がなく、実用的には10年以上の保存に耐えるものであること。

有機性色素は、上記無機材料に比し、低毒性であり、耐食性に優れ、安価であり、高密度化を図れるという利点を有するものの、上記(1) ~(4) の特性のうち、特に上記(2) の特性を満足する有機性色素は未だ見い出されていない。

問題点を解決するための手段

本発明の一つの目的は、半導体レーザ用光ディスク記録媒体の有機近赤外吸収色素として好適に 使用され得るシアニン系化合物を提供することに

[式中Xは-NR2 R3 茲(ここでR2 及びR3 は、同一又は異なって水素原子、低級アルキル 基又はヒドロキシ低級アルキル基)又は低級アルコキシ基を示す。 Y は水素原子、

- NR4 Rs 基(ここでR4 及びRs は、同一 又は異なって水素原子、低級アルキル基又はヒ ドロキン低級アルキル基)、低級アルキル基又 は低級アルコキシ基を示す。 R1 は置換基を有 することのある低級アルキル基を示す。 2 は酸 性残基を示す。但しYが水素原子である場合、 Xは低級アルコキシ基であってはならない。〕

特開昭59-85791号公報に、本発明の化合物に類似する化合物として下記化学式で示される化合物(以下「化合物A」という)が関示されている。

ある。

本発明の他の一つの目的は、半導体レーザ用光 ディスク記録媒体の有機近赤外吸収色素として要 求される上記(1) ~(4) の特性を備えたシアニン 系化合物を提供することにある。

本発明の他の一つの目的は、テルル系無機材料 に匹敵する程の高い反射率を有するシアニン系化 合物を提供することにある。

本発明の他の一つの目的は、溶剤溶解性にも極めて良好なシアニン系化合物を提供することにある。

本発明のシアニン系化合物は、文献未記載の新 規化合物であって、下記一般式(1)で表わされ る。

しかしながら、化合物Aは溶剤溶解性が良好ではなく、また化合物Aを用いた色素膜は光反射率が低く、従って化合物Aは半導体レーザ用光ディスク記録媒体の有機近赤外吸収色素として好適に使用され得るものではない。

上記一般式(1)において、X、Y、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及びZで示される各基は、具体的にはそれぞれ以下の通りである。

低級アルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソプロピル、n-ブチル、イソプチル、tert-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基を例示できる。

ヒドロキシ低級アルキル基としては、ヒドロキ シメチル、1 - ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキ シエチル、3ーヒドロキシプロピル、4ーヒドロキシプチル、2ーヒドロキシー2, 2ージメチルエチル、3ーヒドロキシー1ーメチルエチル、3ーヒドロキシー1ーメチルプロピル基等のヒドロキシ基が1個屋換した炭素数1~4の低級アルキル基を例示できる。

低級アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-プトキシ、tert-プトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基を例示できる。

-NR2 Ra 基及び-NR4 R5 基としては、アミノ、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アミノ、N, N-ピス (ヒドロキシメチル) アミノ、N, N-ピス (ヒドロキシエチル) アミノ、N-メチル-N-エチルアミノ、N-メチル-N-ロープロピルアミノ、N-メチル-N-ロープチルアミノ基等を例示できる。

ルポン酸残基等を例示できる。Zがハロゲン原子である場合、 Z^- の具体例としてはC Q^- 、

 $B r^-$ 、 1^- 、 F^- 等を例示できる。 Z M T N ル 硫酸塩残基である場合、 $2.^-$ の具体例としては $C H_2 S O_4^-$ 、 $C_2 H_5 S O_4^-$ 、

n-C.s H 7 S O 4 、 n-C 4 H s S O 4 で 等 を 例示できる。 Z が ア リールス ルホン酸 塩 残 基 で ある 場合、 Z ・ の具体 例として は ② - S O s ・ 、 C H s ・ ○ - S O 2 ・ 等を 例示できる。 Z が パークロレート 残 基 である 場合、 Z ・ の具体 例として は C Q O 4 で 等を 例示できる。 Z が テトラフルオロボレート 残 基 である 場合、 Z ・ の具体 例として は B F 4 で 等を 例示できる。 また Z が ア リールカルボン酸 残 基 である 場合、 Z ・ の具体 例として は ② - C O O で 等を 例示できる。

本発明の化合物の中でも、特にXが低級アルコキシ基、Yが低級アルコキシ基、Riが低級アルコキシ基、Riが低級アルキル基又は低級アルコキシ低級アルキル基、Zが

るとしては、ハロゲン原子、アルキル硫酸塩残 芸、アリールスルホン酸塩残茎、パークロレート 残芸、テトラフルオロボレート残芸、アリールカ

ハロゲン原子又はパークロレート残基である化合物が好適である。またYはインドレニン環の6位又は7位、特に6位に置換している化合物が好ましい。

上記一般式(1)で表わされる本発明の化合物は、種々の方法により製造され得るが、その好ましい方法を示せば例えば下記に示す方法に従い容易に製造される。

即ち、本発明の化合物は、

〔式中X、Y、R₁及び2は前記に同じ。〕で接わされるインドレニウム塩に式

される。

上記縮合反応は、脂肪酸塩の存在下、脱水性有 機酸中にて行なわれる。脂肪酸塩としては、例え ば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウ ム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリ ウム等を挙げることができ、これは一般式 (2) の化合物1モル当り、通常0. 5~3モル程度、 好ましくは1~2モル程度用いられる。また脱水 性有機酸としては、例えば無水酢酸、無水プロピ オン酸、無水酪酸、ァーブチロラクトン等が挙げ られる。斯かる脱水性有機酸は、一般式 (2) の 化合物1モル当り、通常10~100モル程度、 好ましくは20~50モル程度用いられる。一般 式(2)の化合物と一般式(3)の化合物との使 用割合は、通常前者に対して後者を 0.2~ 1. 5倍モル程度、好ましくは0. 4~0. 7倍 モル程度とするのがよい。上記反応は、通常50 ~150℃程度、好ましくは100~140℃で

好適に進行し、一般に10~60分程度で該反応 は完結する。

上記一般式(2)のインドレニウム塩(一般式(2a)及び一般式(2b)の化合物)は、文献未記載の新規化合物を包含しており、該塩は例えば下記に示す方法に従い製造される。

[式中 2 1 はパークロレート残甚及びテトラフルオロボレート残甚以外の酸性残甚、 2 2 はパークロレート残甚又はテトラフルオロボレート残甚を示す。 X、 Y及び R 1 は前記に同じ。)

好ましくは0.5~1.5倍モル最程度とするのがよい。該反応は、通常常温~200℃程度、好ましくは50~150℃程度で行なわれ、一般に数時間~25時間程度、好ましくは5~15時間程度で完結する。

一般式(2b)で表わされる化合物は、化合物(7)に一般式(8)で表わされる化合物をメタノール、エタノール、nープロピルアルコール、イソプロピルアルコール、nープタノール、イソプチルアルコール、tertーブチルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、

酢酸、プロピオン酸等の有機酸等とエチレンオキ サイド、プロピレンオキサイド等との混合物)等 が挙げられる。化合物(6)1モルに対するアル キル化剤の使用量は、通常0.3~5倍モル量程 度、好ましくは0.5~2倍モル量程度とするの がよい。該反応は、無溶媒下又はトルエン、キシ レン等のアルキルペンゼン、n-オクタン、n-デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭 化水素類、ベンゼン、ナフタリン、テトラリン等 の芳香族炭化水素類、トリクロルエタン、テトラ クロルエタン、クロルペンゼン、ジクロルベンゼ ン等のハロゲン化炭化水素類等の溶媒中にて行な われる。該反応は、通常室温~200℃程度、好 ましくは50~150℃程度で行なわれ、一般に 2~30時間程度、好ましくは3~15時間程度 で終了する。

一般式 (7) で表わされる化合物は、化合物 (2 a) を適当な溶媒、例えば水中にてアルカリ

nーオクタン、nーデカン、シクロヘキサン、デカリン、トリクロルエタン、テトラクロルエタン、タウロルベンゼン等の炭化水染質の変質を含まれる。化合物(7)と化合物(8)との使用割合としては、通常に対して後者を0.3~10倍モル量程度、好ましくは0.5~3倍モル量程度とするのがよい。該反応は、0~70℃程度で行なわれ、一般に10分~3時間程度で完結する。

斯くして得られる本発明の化合物は、慣用の単 離精製手段、例えば再結晶、カラム分離等により 反応混合物から容易に単離、精製される。

発明の効果

上記一般式(1)で表わされる本発明の化合物は、メタノール、エタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール、ジクロルメタン、ジクロルエタン等の脂肪酸ハロゲン化炭化水素等の有機溶

剤に良好な溶解性を示し、670~750 nmに 極大吸収波長があり、高いモル吸光係数を有して いる。また、半導体レーザ用光ディスク記録媒体 として用いる場合、再生レーザ光 (780 nm) による光反射率が極めて高く、特に利用価値が高 いものである。

実 施 例

以下に化合物 (2) の製造例を参考例として掲げ、次に本発明の化合物の製造例を掲げる。 参考例

2,4ージメトキシアニリン15.36g、3 ープロモー3ーメチルー2ープタノン16.06 g及びピリジン8.0gの混合物を50~55℃で5時間反応させ、更に還流下7時間反応させた。 反応終了後、水70畝に投入し、ジクロルメタン 30畝で抽出し、溶媒を除去後、真空蒸留により 2,3,3ートリメチルー5,7ージメトキシインドレニン12.0gを得た。

を加えた。 室温で1時間撥拌後、5℃以下に冷却 した。折出する結晶を炉別、洗浄後乾燥して、1 -エチル-2、3、3-トリメチル-5、7-ジ メトキシインドレニウム・パークロレート 6.54gを得た。

融点225.5~226.5℃

製造例1

一般式 (2) の化合物 (X=N, N-ジメチルアミノ基、Y=水系原子、R₁=メチル基、Z--ClO₄-) 4.75g、β-アニリノーアクロレイン-アニル塩酸塩1.94g及び酢酸カリウム2.5gを無水酢酸60mに加え、10分間 遠近した後、水350mへ投入した。折出した・分配ででは、水洗後、メタノールで再結晶して、一般式 (1) の化合物 (X=N, N-ジメチル と) とびモル (1) の化合物 (X=N, N-ジメチル と) となく (1) の化合物 (X=N, N-ジメチル と) とびモル吸光 (1) の収最大波長 (1) の収入 (1)

游点125-130℃/2~3mmHg

上記で得られた2,3,3-トリメチル-5,7-ジメトキシインドレニン10,96g、pートルエンスルホン酸エチル11,00g及びトルエン60四の混合物を選流下に8時間反応させた。反応終了後、水50心で1-エチル-2,3,3-トリメチル-5,7-ジメトキシインドレニウム・トルエンスルホネートを抽出した。

この抽出液に20%NaOH20gを加え、70℃で3時間反応後、トルエン30歳で抽出した。トルエンを留去後、真空蒸留により、1-エチルー2-メチレン-3。3-ジメチル-5,7-ジメトキシインドリン6.00gを得た。

沸点122-129℃/3~4 mallg

上記で得られた1-エチル-2-メチレン-3.3-ジメチル-5.7-ジメトキシインドリン4.95g及びイソプロパノール60Wの混合物中へ、20℃以下で70%HCℓ0.2.87g

(ε)は以下の通りである。

融点:219-221℃

製造例2

一般式 (2) の化合物 (X=N, N-ジメチルアミノ芸、Y=水素原子、R₁=エチル基、Z⁻=C-2O₄⁻) 4.96gを用い、製造例1と同様にして一般式 (1) の化合物 [X=N, N-ジメチルアミノ基、Y=水素原子、R₁=エチル基、Z⁻=C-2O₄ -) 3.80gを得た。

殿点:195-200℃

λ max : 728 nm (メタノール)

E: 2. 34×105 cm-1

製造例3

一般式 (2) の化合物 [X=メトキシ基、Y= メトキシ基 (インドレニン環の7位、以下同じ)、 R: =エチル基、Z⁻ = C ℓ O 4 -] 5. 2 2 g を用い、製造例 1 と同様にして一般式 (1) の化合物 (X-x) キン基、Y-x トキン基(7 位)、 R_1 - エチル基、 $Z^- = C \ Q \ Q_4$ $C \ Q \ 1 \ g$ を得た。

融点:250-252℃

λπαχ : 693 n m (ジアセトンアルコール)

ε: 1. 84×10⁵ cm⁻¹

製造例4

一般式 (2) の化合物 (X=エトキシ基、Y=エトキシ (7位)、R₁=エチル基、Z⁻=C (Q O A ⁻) を用い、製造例 1 と同様にして一般式 (1) の化合物 (X=エトキシ基、Y=エトキシ (7位)、R₁=エチル基、Z⁻=C (Q O A ⁻) を得た。

λ max : 698 n m (ジクロルメタン)

£: 1. 72×105 cm-1

適当な一般式(2)の化合物を用い、上記製造例1と同様にして、製造例5~22の化合物を得

 $E: 2.10 \times 10^{5} cs^{-1}$

製造例8

一般式(1)の化合物 (X=N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アミノ基、Y=水索原子、R, ニエチル基、Z⁻=

λ max : 735 n m (ジアセトンアルコール)

 ε : 2. 10 × 10 5 cm⁻¹

製造例9

一般式 (1) の化合物 (X m x h + シ基、Y m x h + シ基 (6位)、R₁ m x h + シメチル基、2 m m S O₃ m)

製造例10

一般式 (1) の化合物 $\{X = x \}$ トキシ基、 $Y = x \}$ 水基 $\{Y = x \}$ ル基 $\{Y = x \}$ ル基、 $\{X = x \}$

た。

製造例5

λ max : 737 n m (∂7 t +)7 ν7 ν1 -ν) ε : 2. 20 × 10 5 cm⁻¹

製造例6

一般式(1)の化合物 (X=N, N-i)メチルアミノ基、Y=メトキシ基(7位)、 $R_1=$ エチル基、 $Z^-=CQ^-$]

λ Eax : 747 nm (ジアセトンアルコール) ε: 2. 28×10⁵ cm⁻¹

製造例7

一般式 (1) の化合物 (X=N, N-ジエチルアミノ基、Y=水素原子、R₁ =エチル基、Z⁻=C₂ H₅ SO₄ -)

λ max : 735 n m (ジアセトンアルコール)

λ max : 679 n m (ジアセトンアルコール) ε: 1. 84×10⁵ cm⁻¹

製造例11

一般式 (1) の化合物 (X = メトキシ基、Y = メチル基 (7位)、R; = 2 - メトキシエチル基、Z = C & O 4 - }

λ max : 679 n m (𝒢𝒯τ t + 𝑉𝒯ν ν σ σ ν σ

製造例12

一般式 (1) の化合物 [X=メトキシ基、Y=メチル基 (6位)、R₁=n-プロピル基、 Z⁻= I⁻]

| Amax : 683 n m (ジアセトンアルコール) | e: 1. 74×10⁵ cm⁻¹

製造例13

一般式(1)の化合物(X=エトキシ基、Y= メチル基(7位)、R; =エチル基、2 = BF4 -) λ max : 681 n m (ジクロルエタン) ε: 1. 75×10⁵ cm⁻¹

製造例14

一般式 (1) の化合物 [X=n-プロポキシ基、 Y=メチル基 (7位)、R₁ = エチル基、Z⁻ = C 2 O₄ ⁻]

λ max : 683 n m (ジアセトンアルコール) ε: 1. 63×10⁵ cm⁻¹

製造例15

一般式(1)の化合物 [X=メトキシ基、Y=エチル基(7位)、R,ロエチル基、2⁻=C 2 O 2⁻]

λ max : 681 n m (ジアセトンアルコール) ε: 1.82×10⁵ cm⁻¹

製造例16

一般式 (1) の化合物 (X = メトキシ基、Y = イソプロピル基 (7位) 、R; = メチル基、 Z - = 1 -)

 ε : 2. 13×10 5 cm⁻¹

製造例20

一般式(1)の化合物 [X=メトキシ基、Y=メトキシ基(6位)、R₁=n-プチル基、Z⁻=C2O₄ ⁻]

λ max : 699 n m (β/ρ ρ ρ/ρ) ε : 1. 61×105 cm $^{-1}$

製造例21

一般式 (1) の化合物 $\{X = X \land + \nu$ 甚、 $Y = X \land + \nu$ 甚、 $\{X \in X \land + \nu \}$ は、 $\{X \in X \land + \nu \}$ ま、 $\{X \in X \land + \nu \}$ が、 $\{X \in X \land + \nu \}$ が、

λ max : 6 9 3 n m (𝒴TTTTνTνTνTνTνTνTνTηηTηTηTηTηTηTηTηTηTηTηT

製造例22

λ max : 695 n m (ジアセトンアルコール)

λ max : 681 n m (ジアセトンアルコール) ε: 1. 62×10⁵ cm⁻¹

製造例17

一般式 (1) の化合物 [X=メトキシ基、Y= メトキシ基 (6位)、R₁ = n - ブチル基、 Z⁻ = [-]

λ max : 703 n m (ジアセトンアルコール) ε: 1. 62×10⁵ cm⁻¹

製造例18

一般式 (1) の化合物 $[X=T \in J$ 基、Y=N 案原子、 $R_1 = \mathcal{L} \in \mathcal{L} \times \mathbb{R}$ $\mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}$

製造例19

一般式 (1) の化合物 [X=N, N-ビス (ヒ ドロキシメチル) アミノ基、Y = 水素原子、 - R, =エチル甚、Z ⁻ = C Q O 4 ⁻]

E: 1. 80 × 10 5 cm-1

反射串测定试験

下記第1表に示す各種シアニン系色素をジクロルメタンに20g/2となるように溶解し、これをアクリル板にスピンコーターを用いて1500 rpmで、膜厚が600~700人となるように塗布し、乾燥した。780nmの波畏における上記アクリル板の基板面側からの反射率を測定した。結果を下記第1表に示す。

第 1 丧

シアニン系色素	反射率(%)
製造例1	4 0
製造例 2	4 0
製造例3	4 2
製造例7	40
製造例20	4 1
製造例22	4 1
化合物A	24

溶剂溶解性試験

下記第2表に示す各種シアニン系色素をメタノ ールに溶解し、室温における溶解度を測定した。 結果を下記第2表に示す。

第 2 表

シアニン系色素	溶解度(g/1)
刻造例1 .	20
製造例 2	3 0
製造例3	3 0
製造例7	30以上
製造例20	30以上
製造例22	30以上
化合物A	10以下

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

